

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月    3 日  
Date of Application:

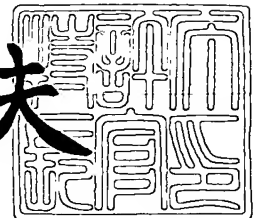
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 6 0 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 6 0 9 3 ]

出      願      人                      J S R 株式会社  
Applicant(s):                      株式会社東芝

2 0 0 3 年    9 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 7 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2776-0104

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/14  
C01B 21/087

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西元 和男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 坂野 達章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 竹村 彰浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 服部 雅幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 川橋 信夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社 東芝 横浜事業所内

【氏名】 宮下 直人

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社 東芝 横浜事業所内

【氏名】 重田 厚

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社 東芝 横浜事業所内

【氏名】 松井 嘉孝

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社 東芝 横浜事業所内

【氏名】 井田 和彦

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

## 【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100111752**【弁理士】****【氏名又は名称】** 谷口 直也**【電話番号】** 052-682-8361**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 019471**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808090**【包括委任状番号】** 0103242**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

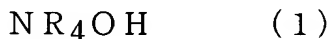
【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体およびこれを用いた化学機械研磨方法ならびに半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも水溶性第 4 級アンモニウム塩、水溶性第 4 級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物、無機酸塩、水溶性高分子、砥粒および水系媒体が配合されて得られたことを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 2】 少なくとも水溶性第 4 級アンモニウム塩、無機酸塩および水系媒体が配合されて得られた水系分散体 (I) と、少なくとも水溶性高分子、水溶性第 4 級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物および水系媒体が配合されて得られた水系分散体 (II) と、が混合されてなり、かつ該水系分散体 (I) および該水系分散体 (II) の少なくとも一方に砥粒が配合されていることを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 3】 上記水溶性第 4 級アンモニウム塩が下記式 (1) で表される化合物である請求項 1 または 2 に記載の化学機械研磨用水系分散体。



[式 (1) 中、R は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。これら 4 個の R はすべて同じであってもよいし、それぞれ異なってもよい。]

【請求項 4】 上記無機酸塩が無機アンモニウム塩である請求項 1 ないし 3 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 5】 シリコン系膜の研磨に用いられる請求項 1 ないし 4 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のうちのいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて被研磨面を研磨することを特徴とする化学機械研磨方法。

【請求項 7】 同一条件により研磨した場合に、シリコン酸化膜の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比が 30 以上である請求項 6 に記載の化学機械研磨方法。

【請求項 8】 同一条件により研磨した場合に、窒化物層の研磨速度に対す

るポリシリコン膜の研磨速度の比が50以上である請求項6に記載の化学機械研磨方法。

【請求項9】 請求項1ないし5のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体を使用して半導体基板上の被研磨面を研磨することで半導体装置を製造することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学機械研磨用水系分散体およびこれを用いた化学機械研磨方法に関する。さらに詳しくは、保存安定性が高く、高濃度状態での貯蔵においても経時的劣化が抑制された半導体装置の製造に有用な化学機械研磨用水系分散体、およびこれを用いた研磨除去選択性に優れた化学機械研磨方法、ならびに半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の集積度の向上、多層配線化などに伴い、被加工膜の研磨に化学機械研磨の技術が採用されている。これは、プロセスウェーハ上の絶縁膜に形成された所望のパターンの溝、孔などに、適当な配線材料を埋め込んだ後に化学機械的に研磨することにより、余剰の配線材料を除去し、配線を形成するものである。

また、このような化学機械研磨法は配線形成の他、キャパシタ、ゲート電極などの形成にも応用されており、また、SOI (Silicon on Insulator) 基板等のシリコンウェーハを鏡面研磨する際にも利用されている。

このような化学機械研磨法の研磨対象物としては、ポリシリコン膜（多結晶シリコン膜）、単結晶シリコン膜、シリコン酸化膜、アルミニウム、タンゲステン、銅など多岐にわたる。

【0003】

このような化学機械研磨工程においては、溝等に配線材料を埋め込んだときの初期の余剰膜〔厚さX (Å)〕を研磨速度V (Å/分)で研磨する際、本来X/

V（分）の時間だけ研磨すると目的が達成できるはずであるが、実際の半導体装置製造工程では、溝以外の部分に残る配線材料を除去するため、 $X/V$ （分）を越えて過剰研磨（オーバーポリッシュ）を実施している。このとき、配線部分が過剰に研磨されることにより、凹状の形状となる場合がある。このような凹状の配線形状は、「ディッシング」または「エロージョン」と呼ばれ、半導体装置の歩留まりを低下させてしまう点から好ましくない。

また、研磨の際に引っ掻き傷状の「スクラッチ」と呼ばれるものをはじめとした表面欠陥を生じることがあり、上記ディッシングおよびエロージョンと同様に半導体装置の歩留まりを低下させる場合がある。

#### 【0004】

このようなディッシング、エロージョン等を抑える化学機械研磨用水系分散体、スクラッチをはじめとした表面欠陥を抑制する化学機械研磨用水系分散体、およびこれらの両特性を併せて有する化学機械研磨用水系分散体など従来から各種の組成物が提案されている。

例えば、シリカおよびピペラジンを含む組成物によりシリコンウェーハを研磨した際、表面平滑性に優れることが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、ここで開示されている組成物の必須成分であるピペラジンは「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（いわゆる「P R T R法」）の規制対象物質であり、安全上および環境への影響が懸念される。

#### 【0005】

また、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、窒化ケイ素、酸化ジルコニウム、および二酸化マンガンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の研磨材および水を含んでなる組成物であって、さらにこの組成物中に溶存している塩基性有機化合物を含んでなる研磨用組成物が開示されており、このものが大きな研磨速度が得られるとともに、被研磨面の表面欠陥の発生が少ないことが示されている（例えば、特許文献2参照。）。

#### 【0006】

また、半導体素子の集積度の向上、微細化の要求に伴い、配線ピッチの微細化

および絶縁膜の薄膜化が進んでおり、この配線ピッチの微細化により、シリコン酸化膜、窒化ケイ素および窒化チタン等からなるストッパー層も微細化されている。この場合に、ストッパー層が過度に研磨されると、本来のストッパー層としての機能が果たせなくなり、配線部のエロージョン等を引き起こして半導体基板としての機能を果たさなくなる場合がある。

#### 【0007】

さらに、被研磨面におけるスクラッチをはじめとする表面欠陥は、その上に堆積される絶縁膜の電気特性等を低下させるなどの影響を与えるが、絶縁膜の薄膜化により、この影響はより大きくなる。

ここで、前述したような研磨用組成物を用いて上記ストッパー層を有する被研磨面を研磨した場合、被研磨面とストッパー層との研磨除去選択性の向上と、スクラッチをはじめとする表面欠陥の低減とを両立させることは容易ではない。

#### 【0008】

そのような問題を解決するために、ポリシリコン膜とシリコン酸化膜との研磨除去選択性を向上させた組成物や、窒化物の除去速度を制御した組成物が提案されている。

たとえば、上記特許文献2では、前述の組成によりシリコン酸化膜の研磨速度を抑制し、ポリシリコン膜とシリコン酸化膜との研磨除去選択性を高め得る旨が開示されているが、窒化物の除去速度の制御については考察されていない。

一方、テトラメチルアンモニウム塩、塩基、および過酸化水素を混合した化学機械研磨用組成物が開示され、このものが窒化物の研磨除去速度が抑制され、酸化物：窒化物研磨除去選択性に優れることが示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかし、この組成物は、酸化物：窒化物研磨除去選択性には優れるものの、ゲート電極の材料たるポリシリコンと窒化物の選択性、およびポリシリコンとシリコン酸化物との選択性については検討されていない。

また、上記したいずれの研磨用組成物も、とくに濃縮状態での長期安定性については検討されておらず、組成物調製後数時間以内の使用が想定されており、希薄状態での輸送、貯蔵が必要など、現実の使用にあたってはコスト高となる要因が内在している。



## 【 0 0 0 9 】

## 【特許文献 1】

特開平 5 - 1 5 4 7 6 0 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 1 0 - 3 2 1 5 6 9 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 1 0 - 2 7 0 4 0 1 号公報

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情を鑑みなされたもので、その課題は、化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョンないしスクラッチをはじめとした表面欠陥が抑えられ、ポリシリコンとシリコン酸化物との研磨除去選択性およびポリシリコンと窒化物との研磨除去選択性に優れ、濃縮状態においても長期安定性に優れる化学機械研磨用水系分散体、およびこれを用いた化学機械研磨方法、ならびに半導体装置の製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は以下のとおりである。

本発明の化学機械研磨用水系分散体は、少なくとも水溶性第 4 級アンモニウム塩、水溶性第 4 級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物、無機酸塩、水溶性高分子、砥粒および水系媒体が配合されて得られたことを特徴とする（以下、「成分配合型水系分散体」という。）。

本発明の他の化学機械研磨用水系分散体は、少なくとも水溶性第 4 級アンモニウム塩、無機酸塩および水系媒体が配合されて得られた水系分散体（I）と、少なくとも水溶性高分子、水溶性第 4 級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物および水系媒体が配合されて得られた水系分散体（II）と、が混合されてなり、かつ該水系分散体（I）および該水系分散体（II）の少なくとも一方に砥粒が配合されていることを特徴とする（以下、「2 液混合型水系分散体」という。）。

本発明の化学機械研磨方法は、本発明の化学機械研磨用水系分散体または本発

明の他の化学機械研磨用水系分散体を用いて被研磨面を研磨することを特徴とする。

本発明の半導体装置の製造方法は、本発明の化学機械研磨用水系分散体または本発明の他の化学機械研磨用水系分散体を使用して半導体基板上の被研磨面を研磨することで半導体装置を製造することを特徴とする。

### 【 0 0 1 2 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の成分配合型および 2 液混合型水系分散体の各成分について詳説する。

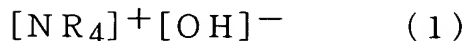
なお、本発明の成分配合型および 2 液混合型水系分散体は後述するように濃縮状態における長期保存が可能なものであるが、以下において記載する各成分の推奨使用量はいずれも研磨時（希釈後）の値である。

### 【 0 0 1 3 】

#### [ 1 ] 水溶性第 4 級アンモニウム塩およびその他の塩基性有機化合物

成分配合型水系分散体には、水溶性第 4 級アンモニウム塩およびその他の塩基性有機化合物が配合される。また、2 液混合型水系分散体では、水系分散体（I）には水溶性第 4 級アンモニウム塩が配合され、水系分散体（II）には少なくとも水溶性第 4 級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物が配合され、この水系分散体（II）にはさらに水溶性第 4 級アンモニウム塩が配合されていてもよい。

水溶性第 4 級アンモニウム塩としては、第 4 級アルキルアンモニウム塩が好ましく、この水溶性第 4 級アルキルアンモニウム塩としては、下記式（1）で表される化合物



[式（1）中、R は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。なお、これら 4 個の R はすべて同じであってもよいし、それぞれ異なってもよい。]  
が好ましい。

その具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシ

ド、テトライソブチルアンモニウムヒドロキシドの如き化合物が例示され、これらのうち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドが特に好ましく用いられる。

これらの水溶性第4級アルキルアンモニウム塩は単独で 사용할 ことができ、また、2種以上を混合して 사용할 ことができる。

#### 【0014】

さらに、水溶性第4級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物としては、水溶性アミンが挙げられる。

水溶性アミンとしては、(1)メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、(2)ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアルカノールアミン、(3)ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリエチレンジアミン等のアルキレンアミン、(4)ポリエチレンイミン等のイミン類などが挙げられる。これらのうちでは、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましい。

水溶性アミンとしては上記アミンのアンモニウム塩を用いることもできる。

上記の水溶性アミンは単独で 사용할 ことができ、また、2種以上を混合して 사용할 ことができる。

#### 【0015】

第4級アルキルアンモニウム塩、および第4級アルキルアンモニウム塩を除く塩基性有機化合物の配合量は、成分配合型および2液混合型水系分散体の各々の総量に対してそれぞれ0.005～10質量%とすることができ、0.005～8質量%が好ましく、さらに0.008～5質量%が好ましく、特に0.01～4質量%が好ましい。第4級アルキルアンモニウム塩、および第4級アルキルアンモニウム塩を除く塩基性有機化合物の配合量が0.005質量%未満であると十分な研磨速度が得られない場合がある。一方、塩基性有機化合物の配合量は10質量%であれば十分である。

なお、水溶性第4級アンモニウム塩等の塩基性有機化合物は水系分散体中で溶

解し、少なくとも一部はイオンとなって含有されている。

#### 【0016】

##### [2] 無機酸塩

無機酸塩としては塩酸、硝酸、硫酸、炭酸、燐酸の如き無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩；

硫酸水素イオン、炭酸水素イオン、および燐酸水素イオンを持つナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が挙げられ、これらのうち、アンモニウム塩が好ましく、さらに好ましくは炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムである。

これらの無機酸塩は、単独で 사용할 ことができ、また、2 種以上を混合して使用することができる。

無機酸塩の配合量は、成分配合型および 2 液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して 0.005～8 質量%とすることができ、0.005～6 質量%が好ましく、さらに 0.008～4 質量%が好ましく、特に 0.01～3 質量%が好ましい。

無機酸塩の配合量が 0.005 質量%未満であると、ディッシング、エロージョンの低減効果が不十分となる場合があり、一方、この値は 8 質量%で十分である。

#### 【0017】

##### [3] 水溶性高分子

水溶性高分子としては、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース類；、キトサン等の多糖類；その他、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等の水溶性高分子が挙げられ、これらのうち、セルロース類およびポリアクリル酸およびその塩が好ましく、さらに好ましくはヒドロキシエチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースである

。

これらの水溶性高分子は、単独で使うことができ、また、2 種以上を混合して使うことができる。

水溶性高分子の配合量は、成分配合型および 2 液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して 0.005～5 質量%とすることができ、0.005～3 質量%が好ましく、さらに 0.008～2 質量%が好ましく、特に 0.01～1 質量%が好ましい。

水溶性高分子の配合量が 0.005 質量%未満であると、ディッシング、エロージョンの低減効果が不十分となり、また、表面欠陥が増加する場合があります、一方、この値は 5 質量%で十分である。

#### 【0018】

##### [4] 砥粒

成分配合型および 2 液混合型水系分散体に使うことができる砥粒としては、無機粒子、有機粒子および有機無機複合粒子が挙げられる。この砥粒は、成分配合型には必須成分として配合され、また、2 液混合型水系分散体では水系分散体 (I) および水系分散体 (II) の少なくとも一方に配合することができる。

上記無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素、および二酸化マンガン等を挙げるることができる。これらのうち、二酸化ケイ素が好ましい。このような二酸化ケイ素として、具体的には気相中で塩化ケイ素などを酸素および水素と反応させるヒュームド法により合成されたヒュームド法シリカ、金属アルコキシドを加水分解し、縮合するゾルゲル法により合成されたコロイダルシリカ、精製により不純物を除去する無機コロイド法等により合成されたコロイダルシリカなどが挙げられる。

#### 【0019】

上記有機粒子としては、(1) ポリスチレンおよびスチレン系共重合体、(2) ポリメチルメタクリレート等の (メタ) アクリル樹脂、および (メタ) アクリル系共重合体、(3) ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ならびに (4) ポ

リエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィンおよびオレフィン系共重合体等の熱可塑性樹脂からなる粒子を使用することが出来る。これらは乳化重合法、懸濁重合法、乳化分散法、粉碎法等で製造することができる。また、上記重合体の合成時に、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等を共存させ、架橋構造を有する共重合体としても使用することができる。

これらのうち、(1) ポリスチレンおよびスチレン系共重合体、(2) ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル樹脂、および(メタ)アクリル系共重合体、ならびに(1)、(2)の重合体であって架橋構造を有するものが好ましい。

#### 【0020】

上記有機無機複合粒子としては、上記で例示したような有機粒子と無機粒子が、研磨工程の際、容易に分離しない程度に一体に形成されているものを指し、その種類、構成等は特に限定されない。

上記複合粒子としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の重合体粒子の存在下、アルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、重合体粒子の少なくとも表面に、ポリシロキサン等が結合されてなるものを使用することができる。なお、生成する重縮合体は、重合体粒子が有する官能基に直接結合されていてもよいし、シランカップリング剤等を介して結合されていてもよい。

また、アルコキシシラン等に代えて、または併用してシリカ粒子、アルミナ粒子等を用いることもできる。これらはポリシロキサン等と絡み合って保持されていてもよいし、それらが有するヒドロキシル基等の官能基により重合体粒子に化学的に結合されていてもよい。

#### 【0021】

上記の複合粒子としては、符号の異なるゼータ電位を有する有機粒子と無機粒子とを含む水分散体において、これら粒子が静電力により結合されてなるものを使用することもできる。

有機粒子のゼータ電位は、全pH域、あるいは低pH域を除く広範な領域にわ

たって負であることが多いが、カルボキシル基、スルホン酸基等を有する有機粒子とすることによって、より確実に負のゼータ電位を有する有機粒子とすることができる。また、アミノ基等を有する有機粒子とすることにより、特定の pH 域において正のゼータ電位を有する有機粒子とすることもできる。

一方、無機粒子のゼータ電位は pH 依存性が高く、この電位が 0 となる等電点を有し、その前後でゼータ電位の符号が逆転する。

従って、特定の有機粒子と無機粒子とを組み合わせ、それらのゼータ電位が逆符号となる pH 域で混合することによって、静電力により有機粒子と無機粒子とを一体に複合化することができる。また、混合時、ゼータ電位が同符号であっても、その後、pH を変化させ、ゼータ電位を逆符号とすることによって、有機粒子と無機粒子とを一体とすることもできる。

さらに、この有機無機複合粒子としては、このように静電力により一体に複合化された粒子の存在下、前記のようにアルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド等を重縮合させ、この粒子の少なくとも表面に、さらにポリシロキサン等が結合されて複合化されてなるものを使用することもできる。

#### 【0022】

次に、本発明の成分配合型および 2 液混合型水系分散体に用いる砥粒の好ましい粒子径について説明する。

粒子は、例えば、ゾルゲル法またはコロイド法により合成されたコロイダルシリカなどは、比較的小粒子径の場合は成分配合型および 2 液混合型水系分散体中で一次粒子が会合、または凝集した状態（二次粒子）で存在していることが多いと考えられる。

このときの平均一次粒子径としては 1～3000 nm が好ましく、2～1000 nm がさらに好ましい。

また、平均二次粒子径は 5～5000 nm が好ましく、5～3000 nm がさらに好ましく、特に 10～1000 nm であることが好ましい。平均二次粒子径が 5 nm 未満であると、研磨速度が不十分となる場合がある。一方、この値が 5000 nm を超える場合は、ディッシング、エロージョンの抑制が不十分となる

場合があり、さらにスクラッチ等の表面欠陥を生じやすくなる場合がある他、成分配合型および2液混合型水系分散体の安定性が損なわれる場合がある。

上記平均一次粒子径は、比表面積の測定および透過型電子顕微鏡による観察等から算出することができる。また、上記平均二次粒子径は、レーザー散乱回折型測定器による測定等により知ることができる。

#### 【0023】

一方、ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子は、元々二次粒子の形で製造され、それを成分配合型および2液混合型水系分散体中に一次粒子で分散させることは非常に困難なことから、上記同様一次粒子が凝集した二次粒子として存在すると考えられる。そのため、ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子については二次粒子径のみを規定すれば足りる。

ヒュームド法により合成されたシリカなどの粒子の平均二次粒子径は10～10000nmが好ましく、20～7000nmがさらに好ましく、特に50～5000nmであることが好ましい。この範囲の平均二次粒子径とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョンが十分に抑制され、かつ安定な成分配合型および2液混合型水系分散体を得ることができる。

#### 【0024】

有機粒子は、成分配合型および2液混合型水系分散体中ではそのほとんどが単独の粒子として存在していると考えられる。

有機粒子の平均粒子径は10～5000nmが好ましく、15～3000nmがさらに好ましく、特に20～1000nmであることが好ましい。この範囲の平均粒子径とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョンが十分に抑制され、かつ安定な成分配合型および2液混合型水系分散体を得ることができる。

#### 【0025】

有機無機複合粒子は、使用される有機粒子と無機粒子の粒子径および使用量に応じて、以下のいずれかひとつ以上の状態で存在するものと考えられる。

(1) 有機粒子がコア粒子となり、その周りに無機粒子が（一次粒子または二次粒子の状態）シェル粒子として付着して有機無機複合粒子を形成している状態



。

(2) 無機粒子（一次粒子または二次粒子の状態）がコア粒子となり、その周りに有機粒子がシェル粒子として付着して有機無機複合粒子を形成している状態

。

(3) 有機粒子と無機粒子（一次粒子または二次粒子の状態）が明確なコア／シェル構造をとらずに凝集して有機無機複合粒子を形成している状態。

好ましくは、(1) または (3) の状態である。

#### 【0026】

上記(1)～(3)における無機粒子と有機粒子の使用量の比は、有機粒子100質量部に対し、無機粒子1～2000質量部を使用することが好ましく、10～1000質量部を使用することがさらに好ましい。

また、上記(1)～(3)の有機無機複合粒子の平均粒子径は、20～2000nmが好ましく、50～10000nmがさらに好ましく、50～5000nmが特に好ましい。

このような有機無機複合粒子とすることで、研磨速度が大きく、ディッシング、エロージョン、あるいはスクラッチが十分に抑制され、かつ安定な成分配合型および2液混合型水系分散体を得ることができる。

これらの砥粒は、単独でも用いることができ、2種以上を併用することも出来る。

#### 【0027】

本発明の成分配合型および2液混合型水系分散体に用いる砥粒の配合量は、成分配合型および2液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して0.01～10質量%とすることができ、0.03～8質量%とすることが好ましく、0.05～5質量%とすることが特に好ましい。砥粒の配合量が0.01質量%未満では研磨性能の向上が十分ではなく、一方、10質量%を超えて配合した場合はコスト高になるとともに、成分配合型および2液混合型水系分散体の安定性が低下する場合があるため好ましくない。

#### 【0028】

[5] その他の成分

成分配合型水系分散体は、上記のとおり、少なくとも水溶性第4級アンモニウム塩と、水溶性第4級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物と、無機酸塩と、砥粒と、水系媒体とが配合されたものであるが、その他、必要に応じて有機酸もしくはその塩、酸化剤、または界面活性剤等の添加剤を配合することができる。また、これらの他の添加剤は、水溶性第4級アンモニウム塩、無機酸塩、砥粒〔水系分散体(II)に砥粒が配合されている場合はなくてもよい。〕、および水系媒体が配合された水系分散体(I)と、水溶性高分子、塩基性有機化合物、砥粒〔水系分散体(I)に砥粒が配合されている場合はなくてもよい。〕、および水系媒体が配合された水系分散体(II)と、が混合されてなる上記の2液混合型水系分散体に配合することもできる。この場合、その他の添加剤は水系分散体(I)および水系分散体(II)の少なくとも一方に配合することができる。

#### 【0029】

上記有機酸の具体例としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、グルコン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、アジピン酸、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸およびフタル酸等が挙げられ、さらにはアミノ酸であるアラニン、グリシン、アスパラギン酸、グリシルグリシンなどが挙げられる。

上記有機酸塩としては上記に例示した有機酸のカリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

これらの有機酸またはその塩は、それぞれ単独でも用いることができ、2種以上を併用することも出来る。また、有機酸と塩とを併用してもよい。

有機酸またはその塩の配合量は、成分配合型および2液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して1質量%以下が好ましく、さらに0.5質量%以下とすることができる。

この範囲の配合量において、十分な研磨特性が得られ、かつ安定な成分配合型および2液混合型水系分散体を得ることができる。

#### 【0030】

上記酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、硝酸および硝酸鉄等の硝酸化

合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、硝酸鉄、硝酸セリウムアンモニウム等の多価金属の塩、ならびにケイタングステン酸、リタングステン酸、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸等のヘテロポリ酸等が挙げられる。また、これらのうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、特にウェーハの被加工膜等の金属膜を研磨する場合に、研磨速度を大きく向上させることができる。

これらの酸化剤は単独でも用いることができ、2種以上を併用することも出来る。

酸化剤の配合量は、成分配合型および2液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して、15質量%以下とすることができ、さらに0.001～15質量%とすることができ、特に0.03～10質量%とすることができ、就中0.01～8質量%とすることが好ましい。

この範囲の配合量において、成分配合型および2液混合型水系分散体の研磨速度を十分に大きくすることができる。

#### 【0031】

上記界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、および両性界面活性剤を挙げることができる。

これらのうち、アニオン系界面活性剤、および非イオン系界面活性剤が好ましい。

上記カチオン系界面活性剤の具体例としては、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。

上記アニオン系界面活性剤の具体例としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩などの硫酸エステル塩、アルキル燐酸エステルなどの燐酸エステル塩などが挙げられる。

上記非イオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル型界面活性剤、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエ

ーテル等のエーテルエステル型界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等のエステル型界面活性剤、アセチレングリコール、そのエチレンオキサイド付加物およびアセチレンアルコールなどが挙げられる。

上記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルベタイン、アミノオキサイドなどが挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でも用いることができ、2 種以上を併用することも出来る。また、種類の異なる界面活性剤を併用してもよい。

界面活性剤の配合量は、成分配合型および2 液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して1 質量%以下が好ましく、さらに0.5 質量%以下とすることができる。

この範囲の配合量において、十分な研磨特性が得られ、かつ安定な成分配合型および2 液混合型水系分散体を得ることができる。

#### 【0032】

なお、2 液混合型水系分散体では、水系分散体（I）にも必要に応じて水溶性高分子を配合することができる。

この水溶性高分子の具体例としては、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース類；、キトサン等の多糖類；その他、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等の水溶性高分子が挙げられる。

これらの水溶性高分子は、単独でも用いることができ、2 種以上を併用することも出来る。

水系分散体（I）に配合される水溶性高分子は、2 液混合型水系分散体の総量における水溶性高分子の配合量が、0.005～5 質量%、好ましくは0.005～3 質量%、さらに好ましくは0.008～2 質量%、特に好ましくは0.01

～1質量%となる配合量であることが好ましい。

この範囲の配合量において、十分な研磨特性が得られ、かつ安定な2液混合型水系分散体を得ることができる。

#### 【0033】

これら必要に応じて任意的に配合される添加剤は、成分配合型水系分散体の場合、その調製時に混合してもよく、また、別途水溶液を調製しておき、化学機械研磨工程の実施時に成分配合型水系分散体の供給ラインまたは研磨テーブル上で混合することも可能である。さらに、2液混合型水系分散体の場合、水系分散体（I）および水系分散体（II）のそれぞれの調製時に混合してもよく、水系分散体（I）と水系分散体（II）との混合時に混合してよく、また、別途水溶液を調製しておき、化学機械研磨工程の実施時に2液混合型水系分散体の供給ラインまたは研磨テーブル上で混合することも可能である。

#### 【0034】

本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体の好ましいpHは被研磨膜の種類によっても異なるが、例えば、単結晶シリコン膜、ポリシリコン膜を研磨する場合、好ましいpH範囲は7～13であり、さらに好ましくは9～12である。pHが7よりも低い場合は十分な研磨性能が得られない場合があり、また13を越える場合は成分配合型および2液混合型水系分散体の安定性が低下する場合があるため好ましくない。また、2液混合型水系分散体の場合は、混合後の水系分散体全体のpHが上記と同様の範囲となればよく、それぞれの水系分散体のpHは限定されない。

#### 【0035】

本発明の成分配合型および2液混合型水系分散体を用いて研磨される被研磨膜としては、シリコン酸化膜、ポリシリコン膜、単結晶シリコン膜、アモルファスシリコン膜およびシリコン窒化膜等のシリコン系膜（ポリシリコン膜およびアモルファスシリコン膜の場合、これらの膜を構成するポリシリコンおよびアモルファスシリコンにはヒ素、リン等がドーピングされていてもよい。本明細書において他の個所に記載されたポリシリコン膜およびアモルファスシリコン膜についても同様である。）、純タンゲステン膜、純アルミニウム膜および純銅膜等の純金属膜

、ならびにタングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる合金膜などが挙げられる。また、タンタル、チタン等の金属、酸化タンタル、酸化チタン等の酸化物、および窒化チタン、窒化タンタル等の窒化物などからなるストッパー層（バリア層）が挙げられる。本発明の成分配合型および2液混合型水系分散体は、上記の各種の被研磨膜のうち特にシリコン系膜の研磨に好適である。

#### 【0036】

本発明の成分混合型水系分散体、ならびに2液混合型水系分散体を構成する水系分散体（I）および水系分散体（II）は、それぞれ上記の各成分、ならびに任意的に配合される成分と水系媒体とを混合し、分散させたものである。この水系媒体としては、水および水と研磨性能を損なわない範囲の量比の水溶性アルコールとの混合媒体などを使用することができ、水が特に好ましい。

#### 【0037】

本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて化学機械研磨工程を実施する際、それぞれ上記の各成分、ならびに任意的に配合される成分の配合量が、上記した推奨量の範囲内にある成分混合型および2液混合型水系分散体を使用して研磨するが、本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体の調製の際、各成分を上記した研磨時の配合量に相当する量を配合して調製してもよく、また、当該濃度よりも濃い濃縮状態に調製し、研磨時に水等で希釈して研磨工程に供することもできる。

#### 【0038】

濃縮状態に調製する際には、各成分の配合量の比が上記した研磨時の推奨配合量の比を保ったまま濃縮されたものであり、かつ各成分の配合量が濃縮状態の成分混合型および2液混合型水系分散体のそれぞれの総量に対して、水溶性第4級アンモニウム塩と、それ以外の塩基性有機化合物の各々の配合量はそれぞれ10重量%以下であり、無機酸塩は10重量%以下であり、砥粒は20重量%以下であることが好ましい。

本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体は、各成分を上記した研磨時の配合量に相当する量を配合して調製したときでも、また、上記のような範囲で調製された濃縮水系分散体としたときでも、長期間保存した後、必要に応じて希

積して化学機械研磨工程に供した場合に初期の研磨性能を発揮することができる。例えば、上記のような濃縮状態で、40℃において30日保存後、さらには90日保存後に希釈して研磨工程に供しても初期の性能を発揮することができる。なお、この初期とは、各成分の配合時の直後から数時間（1～5時間）経過以内であることを意味する。

#### 【0039】

また、2液混合型水系分散体を用いて化学機械研磨工程を実施する際、水系分散体（I）と水系分散体（II）は、水系分散体を供給するライン中で混合して使用してもよいし、それぞれを別個に化学機械研磨装置の研磨テーブルに供給し研磨テーブル上で混合して使用してもよい。さらに、水系分散体（I）と水系分散体（II）とを予め混合してタンク等に貯蔵しておいたものを使用することもできるが、この場合は2液混合型水系分散体の安定性が低下しないうちに使用することが好ましい。

さらに、2液混合型水系分散体の場合、水系分散体（I）と水系分散体（II）との割合は、所要の研磨速度が得られ、ディッシング、エロージョン、スクラッチ等が十分に抑えられ、かつ安定性に優れておればよく、特に限定されない。この水系分散体（I）と水系分散体（II）との割合〔（I）／（II）〕は、質量比で45／55～55／45であることが好ましい。

#### 【0040】

##### 〔6〕被研磨面の化学機械研磨

本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて、被研磨面の化学機械研磨を実施する際には、市販の化学機械研磨装置〔荏原製作所（株）製、型式「EPO-112」、「EPO-222」、ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」、アプライドマテリアル社製、型式「M i r r a」等〕を用いて所定の研磨条件で研磨することができる。

#### 【0041】

本発明の実施形態によれば、例えば、半導体基板（半導体ウェーハも含む。）上に溝部を形成し、この溝を含む全面にポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等のシリコン膜を形成した後、このシリコン膜を上記のような化学機械研磨装

置、ならびに本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて研磨処理を行い、前記溝部に埋め込まれたシリコン膜以外のシリコン膜を除去することによって、溝部に表面特性に優れた埋め込み溝を形成することができる。

#### 【0042】

さらに、本発明の別の実施形態によれば、半導体基板（半導体ウェーハも含む。）上にシリコン酸化膜を形成した後、さらに溝部を形成し、さらにポリシリコン、アモルファスシリコン等を堆積し、次いで、形成されたシリコン膜を前記シリコン酸化膜をストッパー層として研磨処理を行い、引き続き露出した部分を例えば前述した化学機械研磨装置、ならびに本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて研磨処理した場合に、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等とシリコン酸化膜との研磨選択除去性に優れるため、前記溝部に埋め込まれた表面特性にすぐれた埋め込み溝を形成することができる。同様にシリコン酸化膜に代えて窒化チタン層、窒化タンタル層、窒化ケイ素層等の窒化物層を形成し、これをストッパー層として研磨処理した場合も、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等と窒化物層との研磨選択除去性に優れるため、溝部に埋め込まれた表面特性に優れた埋め込み溝を形成することができる。

#### 【0043】

本発明のさらに別の実施形態によれば、前述の化学機械研磨装置および上記の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて単結晶シリコン膜を鏡面状に研磨することができる。

#### 【0044】

本発明のさらに別の実施形態によれば、半導体基板上に溝部を形成し、この溝を含む全面に純タングステン膜、純アルミニウム膜および純銅膜等の純金属膜、ならびにタングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる合金膜などの配線材料膜を形成した後、前述の化学機械研磨装置および上記の成分混合型および2液混合型水系分散体を用いて研磨処理を行い、前記溝部に埋め込まれた配線材料膜以外の配線材料膜を除去することによって、溝部に埋め込み配線を形成することができる。なお、通常、半導体基板上に形成された溝部の表面にはタンタル、チタン等の金属、酸化タンタル、酸化チタン等の酸化物、および窒化



チタン、窒化タンタル等の窒化物などからなるストッパー層が形成され、このストッパー層の表面に配線材料膜が形成され、その後、研磨処理が行われる。この場合も、配線材料膜とストッパー層との研磨選択除去性に優れるため、表面特性に優れた埋め込み配線を形成することができる。

#### 【0045】

ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等とシリコン酸化膜との研磨選択除去性、ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等と窒化物層との研磨選択除去性、または配線材料膜とストッパー層との研磨選択除去性を評価する場合は、それぞれを同一の条件で研磨して比較する。この同一条件により研磨する場合の同一条件とは、特定の型式の研磨装置を使用し、その定盤及びヘッドの回転数、研磨圧力、研磨時間、用いる研磨パッドの種類、ならびに成分混合型および2液混合型水系分散体のそれぞれの単位時間当たりの供給量を同一にすることを意味する。また、研磨速度の比は、(1) ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜、(2) ストッパー層となるシリコン酸化膜、窒化物層、および(3) 配線材料膜を、上記の同一条件のもとにそれぞれ別個に研磨し、各々の研磨速度の値から算出することができる。

#### 【0046】

上記のようにして研磨選択除去性を評価した場合、特にシリコン酸化膜の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比は30以上とすることができ、さらに100以上、特に300以上とすることができる。また、窒化物層の研磨速度に対する該ポリシリコン膜の研磨速度の比は50以上とすることができ、さらに100以上、特に300以上とすることができる。

#### 【0047】

研磨後、被研磨面に残留する砥粒は除去することが好ましい。この砥粒の除去は通常の洗浄方法によって行うことができる。例えば、ブラシスクラブ洗浄後、アンモニア：過酸化水素：水が1：1：5（質量比）程度のアルカリ性洗浄液によって洗浄を行うことにより、被研磨面に付着した砥粒の除去を行うことができる。さらに、被研磨面に吸着した不純物金属種の洗浄液として、例えば、クエン酸水溶液、フッ化水素酸とクエン酸の混合水溶液、およびフッ化水素酸とエチレ

ンジアミン四酢酸（EDTA）の混合水溶液等が使用できる。

砥粒が有機粒子のみの場合は、被研磨面を、酸素の存在下、高温にすることにより、有機粒子を燃焼させて除去することもできる。燃焼の具体的な方法としては、酸素プラズマに晒したり、酸素ラジカルをダウンフローで供給すること等のプラズマによる灰化处理等が挙げられ、これによって残留する有機粒子を被研磨面から容易に除去することができる。

#### 【0048】

##### 〔7〕半導体装置の製造方法

本発明の半導体装置の製造方法は、上記の所定の成分混合型および2液混合型水系分散体を使って半導体装置を製造する方法である。この半導体装置とは、研磨されたウェーハ、このウェーハを備える又は保持する各種装置、さらには、このウェーハから製作された基板を備える各種装置（すなわち、この基板が組み付けられた各種装置等）などを広く意味する。

#### 【0049】

##### 【実施例】

以下、無機粒子および複合粒子を用いた実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

##### 〔1〕無機砥粒または複合粒子からなる砥粒を含む水分散体の調製

###### （1）無機砥粒（コロイダルシリカ）を含む水分散体の調製

容量2リットルのフラスコにアンモニア水（濃度25質量%）70g、イオン交換水40g、エタノール175gおよびテトラエトキシシラン21gを投入し、180rpmで攪拌しながら60℃まで昇温し、この温度のまま2時間攪拌を継続した。その後、冷却し、コロイダルシリカのエタノール分散体を得た。次いで、この分散体について、エバポレータを使用し、80℃にてイオン交換水を添加しながらエタノールを除去する操作を数回繰り返し、平均一次粒子径35nm、平均二次粒子径70nmのコロイダルシリカを20質量%含む水分散体を調製した。

また、エタノールとテトラエトキシシラン量を変量する以外は略同様にして、平均一次粒子径15nmかつ平均二次粒子径25nmのコロイダルシリカを20

質量%含む水分散体を調製した。

### 【0050】

(2) 複合粒子からなる砥粒を含む水分散体の調製

①重合体粒子を含む水分散体の調製

メチルメタクリレート90質量部（以下、単に「部」という。）、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-90G、#400」）5部、4-ビニルピリジン5部、アゾ系重合開始剤（和光純薬株式会社製、商品名「V50」）2部、およびイオン交換水400部を、容量2リットルのフラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70℃まで昇温し、その温度を6時間保持し重合させた。これによりアミノ基およびポリエチレングリコール鎖を有する平均粒子径150nmの重合体粒子を含む水分散体を得た。なお、重合収率は95%であった。

### 【0051】

②複合粒子を含む水分散体の調製

上記①で得られた重合体粒子を10質量%含有する水分散体100部を容量2リットルのフラスコに投入し、さらにメチルトリメトキシシラン1部を添加して40℃で2時間攪拌した。その後、硝酸によりpHを2に調整して水分散体（a）を得た。また、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックスO」、平均一次粒子径10～20nm）を10質量%含む水分散体のpHを水酸化カリウムにより8に調整し、水分散体（b）を得た。なお、このとき水分散体（a）に含まれるポリメチルメタクリレート系粒子のゼータ電位は+17mV、水分散体（b）に含まれるシリカ粒子のゼータ電位は-40mVであった。

次いで、水分散体（a）100部に水分散体（b）50部を2時間かけて徐々に添加、混合した後、2時間攪拌して、重合体粒子にコロイダルシリカ粒子が付着した粒子を含む水分散体を得た。その後、この水分散体にビニルトリエトキシシラン2部を添加し1時間攪拌した後、テトラエトキシシラン1部を添加し、60℃に昇温し、その温度にて3時間攪拌を継続し、次いで、冷却することにより、複合粒子を含む水分散体を得た。この複合粒子の平均粒子径は180nmであり、重合体粒子の表面の80%にシリカ粒子が付着していた。

## 【0052】

## 〔2〕化学機械研磨用水系分散体の濃縮品の調製

## ①水系分散体（I）の調製

容量 1 リットルのポリエチレン製の瓶に濃縮品の総量が 100 質量%となる量のイオン交換水を投入し、これに 25 質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドとして 5 質量%になるように添加し十分に攪拌した。その後、攪拌をしながら炭酸アンモニウム水溶液を炭酸アンモニウムとして 3 質量%になるように添加し、同時にコロイダルシリカ（平均一次粒子径 35 nm、平均二次粒子径 70 nm）9 質量%を添加し、十分に攪拌した後、孔径 5  $\mu$ m のフィルタで濾過し、本発明の 2 液混合型水系分散体を構成する水系分散体（I）である水系分散体〔A〕の濃縮品を得た。

また、各成分の種類と添加量を表 1 に記載の通りとした他は上記と略同様に実施して、水系分散体（I）である水系分散体〔B〕～〔D〕の各濃縮品を得た。

さらに、容量 1 リットルのポリエチレン製の瓶に濃縮品の総量が 100 質量%となる量のイオン交換水を投入し、これに表 2 に記載した種類と量の添加剤 1 を添加し十分に攪拌した。その後、攪拌をしながら表 2 に記載した種類と量の添加剤 2 および砥粒を添加して十分に攪拌した後、孔径 5  $\mu$ m のフィルタで濾過し、比較用の水系分散体（I）である水系分散体〔E〕～〔F〕の各濃縮品を得た。

## 【0053】

## ②水系分散体（II）の調製

容量 1 リットルのポリエチレン製の瓶に濃縮品の総量が 100 質量%となる量のイオン交換水を投入し、ヒドロキシエチルセルロース水溶液をヒドロキシエチルセルロースが 0.15 質量%になるように添加し十分に攪拌した。その後、攪拌をしながらトリエタノールアミン水溶液をトリエタノールアミンが 3 質量%になるように、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドが 0.1 質量%になるように、およびコロイダルシリカ（平均一次粒子径 35 nm、平均二次粒子径 70 nm）を配合量が 2.5 質量%になるように添加し、十分に攪拌した後、孔径 5  $\mu$ m のフィルタで濾過し、本発明の 2 液混合型水系分散体を構成する水系分散体（II）である水系分散体〔a〕の

濃縮品を得た。

また、各成分の種類と添加量を表 1 に記載の通りとした他は上記と略同様に実施して、水系分散体 (II) である水系分散体 [b] ~ [d] の各濃縮品を得た。

ヒドロキシエチルセルロースおよび水系分散体 [d] で用いたカルボキシメチルセルロースの精製は、各水溶液を H 型イオン交換樹脂及び OH 型イオン交換樹脂の混合物を充填した樹脂塔に一方向から一定速度で供給し、イオン交換樹脂に接触させることにより行うことが出来る。

さらに、容量 1 リットルのポリエチレン製の瓶に濃縮品の総量が 100 質量%となる量のイオン交換水を投入し、これに表 2 に記載した種類と量の添加剤 3 を添加し十分に攪拌した。その後、攪拌をしながら表 2 に記載した種類と量の添加剤 4 および砥粒を添加して十分に攪拌した後、孔径 5  $\mu$ m のフィルタで濾過し、比較用の水系分散体 (II) である水系分散体 [e] ~ [f] の各濃縮品を得た。

#### 【0054】

なお、表 1 および 2 に記載の砥粒の粒径は、コロイダルシリカについては平均一次粒子径、平均二次粒子径の順に記載し、複合粒子の粒径としては平均粒子径を記載した。

表 1 および 2 中の略称はそれぞれ以下の化合物を表す。

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (25 質量%濃度の水溶液)

TEAH：テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (20 質量%濃度の水溶液)

HEC：ヒドロキシエチルセルロース (1 質量%濃度の水溶液)

CMC：カルボキシメチルセルロース (1 質量%濃度の水溶液)

さらに、表 1 における炭酸アンモニウムは 20 質量%濃度の水溶液、硝酸アンモニウムは 20 質量%濃度の水溶液、トリエタノールアミンおよびジエタノールアミンは各 20 質量%濃度の水溶液、表 2 における KOH は 10 質量%濃度の水溶液、HCl は 30 質量%濃度のものを使用し、それぞれ表 1 および 2 に記載の配合量となるように調製した。

#### 【0055】

【表 1】

表 1

I 液	水系分散体	第4級アルキルアミン塩		無機酸塩		砥粒			その他の添加剤	
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)
I 液	A	TMAH	5.0	炭酸アミン塩	3.0	コロイダルシリカ	35, 70	9.0	なし	—
	B	TMAH	3.0	硝酸アミン塩	1.6	コロイダルシリカ	15, 25	9.0	なし	—
	C	TMAH	4.5	炭酸アミン塩	4.0	コロイダルシリカ	35, 70	4.5	なし	—
	D	TMAH	3.0	炭酸アミン塩	1.6	複合粒子	180	5.0	なし	—
II 液	水系分散体	水溶性高分子		塩基性有機化合物		砥粒			その他の添加剤	
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)
	a	HEC	0.15	トリエタノールアミン	3.0	コロイダルシリカ	35, 70	2.5	TMAH	0.1
	b	HEC	0.50	ジエタノールアミン	5.0	コロイダルシリカ	15, 25	6.0	なし	—
	c	HEC	0.60	トリエタノールアミン	7.0	複合粒子	180	6.0	TMAH	0.05
	d	CMC	0.75	トリエタノールアミン	4.5	無し	—	—	なし	—

【0056】

【表 2】

表 2

I 液	水系分散体	添加剤 1		添加剤 2		砥粒		
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	添加量 (wt%)
E	F	TMAH	4.0	HCl	3.0	コロイダルシリカ	35, 70	6.0
		KOH	5.0	無し	—	コロイダルシリカ	35, 70	9.0
II 液	水系分散体	添加剤 3		添加剤 4		砥粒		
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	添加量 (wt%)
		無し	—	トリエタノールアミン	5.0	コロイダルシリカ	15, 25	6.0

なお、表 1 および 2 において、「I 液」は水系分散体 (I) を表し、「II 液」は水系分散体 (II) を表す。

【0057】

[3] 化学機械研磨用水系分散体 (2 液混合型水系分散体) の調製

上記〔2〕において調製した水系分散体（I）および（II）のそれぞれの濃縮品につき、調製後 2 5℃で 2 時間経過後にその一部をとり、イオン交換水を添加して表 3 および 4 に記載の希釈倍率まで希釈した。希釈後の各成分の含有量および p H を、表 3 および 4 に示す。

また、上記各濃縮品を 4 0℃にて 9 0 日保管後、同様に希釈した。このときの希釈後の p H を表 3 および 4 に示す。

表 3 および 4 中の略称、TMAH、TEAH、HEC、CMC の意味は表 1 および 2 の場合と同じである。

【 0 0 5 8 】



【表 3】

表 3

水系分散体	希釈 倍率	第4級アクリルアミンモニウム		無機酸塩		砥粒			その他の添加剤		pH	
		種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	2時間後 希釈	90日後 希釈
I 液	A	TMAH	0.5	炭酸アンモニウム	0.3	コロイダルシリカ	35, 70	0.9	なし	—	10.8	10.8
	B	TMAH	0.3	硝酸アンモニウム	0.16	コロイダルシリカ	15, 25	0.9	なし	—	10.6	10.5
	C	TEAH	0.9	炭酸アンモニウム	0.8	コロイダルシリカ	35, 70	0.9	なし	—	10.6	10.4
	D	TMAH	0.3	炭酸アンモニウム	0.16	複合粒子	180	0.5	なし	—	10.6	10.5
II 液		水溶性高分子		塩基性有機化合物		砥粒			その他の添加剤		pH	
		種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	2時間後 希釈	3月後 希釈
	a	HEC	0.03	トリエタノールアミン	0.6	コロイダルシリカ	35, 70	0.5	TMAH	0.02	10.1	10.1
	b	HEC	0.1	ジエタノールアミン	1.0	コロイダルシリカ	15, 25	1.2	なし	—	10.3	10.2
	c	HEC	0.06	トリエタノールアミン	0.7	複合粒子	180	0.6	TMAH	0.005	10.2	10.2
	d	CMC	0.15	トリエタノールアミン	0.9	無し	—	—	なし	—	10.6	10.5

【0059】

【表 4】

表 4

I 液	水系分散体	希釈 倍率	添加剤 1		添加剤 2		砥粒			pH	
			種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	含有量 (wt%)	2時間後 希釈	90日後 希釈
II 液	E	10	TMAH	0.4	HEC	0.3	コロイダルシリカ	35, 70	0.6	10.3	10.1
			KOH	0.5	無し	—	コロイダルシリカ	35, 70	0.9	12.2	11.5
	e	5	添加剤 3		添加剤 4		砥粒			pH	
			種類	含有量 (wt%)	種類	含有量 (wt%)	種類	粒径 (nm)	含有量 (wt%)	2時間後 希釈	3月後 希釈
	f	10	HEC	0.1	KOH	0.04	コロイダルシリカ	35, 70	0.5	10.3	10.1
			無し	—	トリエタノールアミン	0.5	コロイダルシリカ	35, 70	0.6	11.2	11.0

【0060】

なお、表 3 および 4 において、「I 液」は水系分散体（I）を表し、「II 液」

は水系分散体 (II) を表す。

#### [4] ポリシリコン膜の研磨性能評価

##### 実施例 1

##### (i) ポリシリコン膜の研磨速度評価

上記 [3] で調製した水系分散体 [A] および [a] をそれぞれ調製後 2 時間後に希釈した希釈品を用いて、8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上のポリシリコン膜 (膜厚; 5000 Å) の研磨を実施した。このポリシリコン膜を化学機械研磨装置 (株式会社荏原製作所製、型式「EPO112」) に装着し、多孔質ポリウレタン製の研磨パッド (ロデール・ニッタ社製、品番「IC1000」) を用い、キャリア荷重 300 g/cm<sup>2</sup>、キャリア回転数 50 rpm、定盤回転数 55 rpm とした。水系分散体は別々のラインで定盤にそれぞれ供給量 125 ミリリットル/分で供給し、研磨時間 1 分で研磨を行った。ポリシリコン膜の研磨速度は 2500 Å/分であった。

#### 【0061】

##### (i i) ポリシリコン膜とシリコン酸化膜との研磨除去選択性の評価

上記 (i) において、8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上のポリシリコン膜の代わりに 8 インチシリコン酸化膜基板 (膜厚; 5000 Å) を使用し、これを研磨時間を 3 分として研磨した他は、上記 (i) と同様に実施し、シリコン酸化膜の研磨速度を測定したところ、6 Å/分であった。このことから、水系分散体 [A] と [a] とを混合してなる 2 液混合型水系分散体のポリシリコン膜とシリコン酸化膜との研磨除去選択性は、415 と計算できた。

#### 【0062】

##### (i i i) ポリシリコン膜と窒化ケイ素膜の研磨除去選択性の評価

上記 (i) において、8 インチ熱酸化膜付きシリコン基板上のポリシリコン膜の代わりに 8 インチ窒化ケイ素膜基板 (膜厚; 1000 Å) を使用し、これを研磨時間を 3 分として研磨した他は、上記 (i) と同様に実施し、窒化ケイ素膜の研磨速度を測定したところ、5 Å/分であった。このことから、水系分散体 [A] と [a] とを混合してなる 2 液混合型水系分散体のポリシリコン膜と窒化ケイ素膜との研磨除去選択性は、500 と計算できた。

## 【0063】

## (i v) エロージョンの評価

上記(i)において、8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上のポリシリコン膜の代わりに、配線幅 $50\mu\text{m}$ ／非配線部の幅 $9\mu\text{m}$ のパターン、および配線幅 $2\mu\text{m}$ ／非配線部の幅 $0.35\mu\text{m}$ のパターンを含むシリコン酸化膜にポリシリコンを堆積したウェーハ（ポリシリコン堆積量； $3500\text{\AA}$ ）を使用し、研磨時間を30%オーバーとなるような時間に設定した他は(i)と同様に研磨した。研磨後に、段差・表面粗さ計（ケーエルエー・テンコール社製、型式「P-10」）により、配線幅 $50\mu\text{m}$ および $2\mu\text{m}$ のエロージョンを測定したところ、それぞれ $510\text{\AA}$ 、 $440\text{\AA}$ であった。この値がそれぞれ $600\text{\AA}$ 、 $500\text{\AA}$ 以下のとき、エロージョン特性は良好といえる。

なお、30%オーバーとなる研磨時間は上記(i)で測定したポリシリコン膜の研磨速度を基準とし、以下のように計算して実施した。

研磨時間(分)＝ポリシリコン堆積量( $\text{\AA}$ )／ポリシリコン膜の研磨速度( $\text{\AA}$ ／分)×1.3

## 【0064】

## (v) スクラッチの評価

上記(i)で研磨した後のポリシリコン膜について、ウェーハ欠陥検査装置（ケーエルエー・テンコール社製、型式「KLA2351」）を使用して被研磨面の全面に生成したスクラッチの全数を計測したところ、1個であった。

## 【0065】

## (vi) 水系分散体の濃縮品の安定性評価

上記(i)～(v)において、調製後2時間後に希釈して調製した2液混合型水系分散体の代わりに調製後の水系分散体[A]と水系分散体[a]のそれぞれの濃縮品を $40^\circ\text{C}$ にて90日保存後に希釈した2液混合型水系分散体を用いた他は、上記(i)～(v)と略同様にして実施した。結果を表5に示した。

表5の記載に明らかなように、水系分散体[A]および[a]は、調製2時間後に希釈して使用した場合でも、調製後に $40^\circ\text{C}$ で90日保存後に希釈して使用した場合でも、その性能はほとんど同じであり、濃縮状態での長期安定性に優れ

ることがわかった。

【 0 0 6 6 】

実施例 2 ～ 5、比較例 1 ～ 5

実施例 1 において水系分散体 [A] および [a] の代わりに表 5 または 6 に記載の水系分散体 (I) および (II) をそれぞれ用いた他は、実施例 1 と略同様に実施し、評価した。結果を表 5 および 6 に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

表 5

	実施例 1	実施例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
水系分散体(I)	A	A	B	C	A	D
水系分散体(II)	a	a	b	d	d	c
混合方法(I:II)	テーパー混合	テーパー混合	供給ライン混合	供給ライン混合	テーパー混合	供給ライン混合
スラリー流量比率(I:II)	125:125	75:175	125:125	175:75	150:150	175:100
調製 2 時間後希釈	ポリスリコン膜研磨速度 (Å/分)	2500	1750	2950	1900	2300
	ポリスリコン:酸化シリコン 研磨速度比	415	350	420	270	460
	ポリスリコン:窒化ケイ素 研磨速度比	500	435	490	380	575
	エロージョン (Å)					
	線幅 50 μm	510	350	550	500	500
	線幅 2 μm	440	300	500	400	350
調製 90 日後希釈	スクラッチ	1	0	2	0	1
	ポリスリコン膜研磨速度 (Å/分)	2450	1600	2800	1950	2400
	ポリスリコン:酸化シリコン 研磨速度比	410	320	400	280	400
	ポリスリコン:窒化ケイ素 研磨速度比	490	400	560	325	600
	エロージョン (Å)					
	線幅 50 μm	450	350	600	600	450
	線幅 2 μm	400	350	450	450	400
	スクラッチ	1	0	3	1	0

【0068】

【表 6】

表 6

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
水系分散体 (I)	A	-	E	E	A
水系分散体 (II)	-	a	e	f	e
混合方法 (I:II)	テーパー混合	テーパー混合	供給ライン混合	供給ライン混合	テーパー混合
スラリー流量比率 (I:II)	200:-	-:200	1 25:1 25	175:75	75:175
調製 2 時間後希釈	ボリシリコン膜研磨速度 (Å/分)	4250	1100	3300	1800
	ボリシリコン:酸化シリコン 研磨速度比	850	150	660	35
	ボリシリコン:窒化ケイ素 研磨速度比	850	225	825	180
	エロージョン (Å)				
	線幅 50 μm	750	350	900	800
	線幅 2 μm	600	300	800	700
調製 90 日後希釈	スクラッチ	30	0	50	15
	ボリシリコン膜研磨速度 (Å/分)	4100	550	1200	1850
	ボリシリコン:酸化シリコン 研磨速度比	820	180	15	35
	ボリシリコン:窒化ケイ素 研磨速度比	910	275	85	185
	エロージョン (Å)				
	線幅 50 μm	800	350	1050	850
	線幅 2 μm	400	300	950	700
	スクラッチ	45	0	45	10

【0069】

## [5] 単結晶シリコン膜の研磨性能評価

## 実施例 6

## (vii) 単結晶シリコン膜の研磨速度評価

上記〔3〕で調製した水系分散体〔A〕および〔a〕をそれぞれ調製後2時間後に希釈した希釈品を用いて、シリコンウェーハ（E & M社製）を、化学機械研磨装置（株式会社荏原製作所製、型式「EPO112」）に装着し、上記〔4〕（i）と同様に研磨を行った。単結晶シリコン膜の研磨速度は1400 Å/分であった。

#### 【0070】

（v i i i）スクラッチの評価

上記（v i i）で研磨した後のシリコンウェーハについて、上記（v）と同様にしてスクラッチ数を計測したところ、0個であった。

（i x）水系分散体の濃縮品の安定性評価

上記（v i i）において、調製後2時間後に希釈した水系分散体〔A〕および〔a〕の代わりに調製後の水系分散体〔A〕と水系分散体〔a〕のそれぞれを40℃にて90日保存後に希釈した2液混合型水系分散体を用いた他は、上記（v i i）と略同様にして実施した。

その結果、単結晶シリコン膜の研磨速度は1300 Å/分、スクラッチ数は0個であり、40℃にて90日保存後に希釈したものを用いても、研磨性能にほとんど変化はなかった。

#### 【0071】

##### 【発明の効果】

本発明の成分混合型および2液混合型水系分散体は、いずれも化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョン等が少なく表面平滑性に優れ、かつスクラッチをはじめとする表面欠陥が発生せず、または少なくとも低減され、保存安定性も高く、高濃度状態での貯蔵においても経時的劣化が抑制され、長期安定性に優れる。

また、水溶性第4級アンモニウム塩が式（1）で表される化合物である場合は、研磨速度がより向上する。

さらに、無機酸塩が無機アンモニウム塩である場合は、ディッシング、エロージョンを十分に低減することができる。

また、シリコン系膜の研磨に用いた場合、研磨速度が大きく、かつディッシン



グ等が抑えられる。

本発明の化学機械研磨方法によれば、被研磨面を十分な速度で研磨することができ、ディッシング、エロージョン等が少なく、かつスクラッチも低減される。

さらに、同一条件により研磨した場合に、シリコン酸化膜の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比が30以上である場合は、これらの膜を十分に選択的に研磨することができる。

また、同一条件により研磨した場合に、窒化物層の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比が50以上である場合は、これらの膜と層とを十分に選択的に研磨することができる。

本発明の半導体装置の製造方法によれば、表面の平滑性に優れ、高品質の半導体装置を製造することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被研磨面を十分に平坦化することができ、保存安定性が高い化学機械研磨用水系分散体、および異なる材質からなる被研磨面を研磨除去する際の選択性に優れる化学機械研磨方法、ならびに半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 本化学機械研磨用水系分散体は、少なくとも水溶性第4級アンモニウム塩、無機酸塩および水系媒体が配合されて得られた水系分散体（I）と、少なくとも水溶性高分子、水溶性第4級アンモニウム塩を除く塩基性有機化合物および水系媒体が配合されて得られた水系分散体（II）と、が混合されてなり、かつ少なくとも一方の水系分散体に砥粒が配合されている。本化学機械研磨方法は、同一条件により研磨した場合に、シリコン酸化膜の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比が30以上であり、窒化物層の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比が50以上である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 6 0 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 5 6 0 9 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝